

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

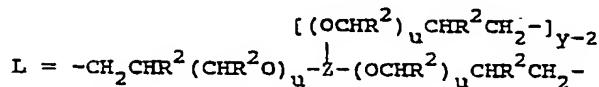
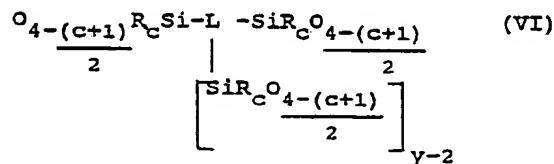
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 :  C08G 77/38, 77/50		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/22369  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1993 (11.11.93)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01115</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Mai 1993 (06.05.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 15 030.2 7. Mai 1992 (07.05.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81000 München 83 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HERZIG, Christian [DE/DE]; Schröckenbauer 1, D-8221 Taching (DE). RENGSTL, Alfred [DE/DE]; Am Zoglerberg 8, D-8261 Reischach (DE).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: WACKER-CHEMIE GMBH; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: SILOXANE COPOLYMERS HAVING VINYLOXY GROUPS, THEIR PREPARATION AND USE

(54) Bezeichnung: VINYLOXYGRUPPEN AUFWEISENDE SILOXANCOPOLYMERE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG



(57) Abstract

New siloxane copolymers having vinyloxy groups contain: (a) siloxane units having the formula (I):  $\text{R}_a(\text{OR}^1)_b\text{O}_{(4-(a+b))}/2$ , (b) at least one unit per molecule selected among the group of units having the formula (II):  $\text{GR}_c\text{SiO}_{(4-(c+1))/2}$ ,  $G = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OY(OCH=CH}_2\text{)}_{x-1}$ , and (c) at least one unit per molecule having the formula (VI), in which  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $u$ ,  $x$  and  $y$  have the meaning given in the first claim.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben werden neue Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere enthaltend (a) Siloxaneinheiten der Formel (I):  $\text{R}_a(\text{OR}^1)_b\text{O}_{(4-(a+b))}/2$ , (b) je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formel (II):  $\text{GR}_c\text{SiO}_{(4-(c+1))/2}$ ,  $G = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OY(OCH=CH}_2\text{)}_{x-1}$ , und (c) je Molekül mindestens eine Einheit der Formel (VI), wobei  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $u$ ,  $x$  und  $y$  die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Grüchenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Eiechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Malí	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere,  
deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung durch Licht vernetzbare Zusammensetzungen auf der Grundlage von Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren.

Aus EP-B 105 341 sind Organopolysiloxane bekannt, die je Molekül mindestens eine Si-gebundene vinyloxyfunktionelle Gruppe der Formel



enthalten, wobei G ein Alkylenrest ist oder einen Alkylenrest bedeutet, der durch mindestens einen zweiseitigen Heterorest, wie -O-, zweiseitigen Phenylrest oder substituierten zweiseitigen Phenylrest oder Kombinationen solcher Heteroreste, unterbrochen ist. Diese Organopolysiloxane werden erhalten durch Herstellung einer Verbindung mit einer Allyl- und einer Vinyloxygruppe und Anlagerung dieser Verbindung an die SiH-Gruppen der Organopolysiloxane, wobei die Hydrosilylierung nur an der Allylgruppe erfolgt. In EP-B 105 341 sind weiterhin durch Licht vernetzbare Zusammensetzungen beschrieben, die die vorstehend genannten Organopolysiloxane enthalten, sowie Oniumsalze, die die

- 2 -

kationische Polymerisation dieser Organopolysiloxane katalysieren.

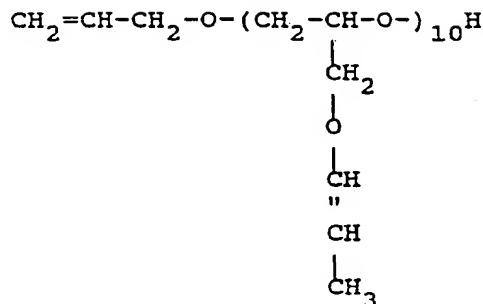
Aus Chemical Abstracts 107,176221q ist zur Herstellung von plastischen Linsen ein Silan mit einer Vinyloxypropylgruppe und mindestens einer Trimethylsiloxygruppe bekannt, das durch Hydrosilylierung von Allylvinylether mit Trimethylsiloxygruppen aufweisendem Silan, wobei die Addition an der Allylgruppe erfolgt, erhalten wird.

In US-A 5,057,549 und CA-A 20 35 396 sind Propenyloxygruppen enthaltende Organopolysiloxane bzw. Propenyloxygruppen enthaltende Siloxancopolymeren beschrieben, die in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden durch Anlagerung von Verbindungen mit zwei bzw. mehr als zwei Allyloxygruppen an SiH-Gruppen von Organopolysiloxanen und anschließende Umwandlung der Allyloxygruppen zu den Propenyloxygruppen durch Umlagerung der Doppelbindung.

In der deutschen Patentanmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen P 41 23 423.5 werden Siloxancopolymeren beschrieben, die durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit mehr als zwei endständigen Doppelbindungen, wie 1,2,4-Trivinylcyclohexan, mit Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Organopolysiloxanen in Gegenwart von Hydro-silylierung fördernden Katalysatoren erhalten werden.

Aus US-A 5,145,915 sind Organopolysiloxane mit einer beliebigen Anzahl von substituierten Vinylethergruppen bekannt, die durch Hydrosilylierung, also durch Umsetzung eines SiH-Gruppen aufweisenden Organopolysiloxans mit einem Polyoxyalkylenether beispielsweise der Formel

- 3 -

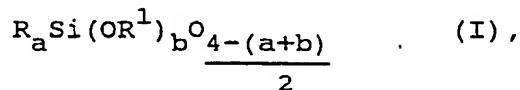


wobei die Addition an der Allylgruppe erfolgt,  
hergestellt werden.

Es bestand die Aufgabe, Vinyloxygruppen aufweisende Siloxan-copolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren herstellbar sind, wobei das Verfahren es erlaubt, an einem Siliziumatom mehr als eine Vinyloxygruppe einzuführen und wobei das Verfahren es ermöglicht, auch bei Einsatz von Divinylethern Polyvinyloxy-Polymere zu erhalten. Weiterhin bestand die Aufgabe Vinyloxygruppen aufweisende Siloxan-copolymere bereitzustellen, welche bei Einwirkung von Licht, insbesondere von Ultraviolettlicht, unter kationischer Polymerisation besonders rasch vernetzen. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind  
Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere enthaltend

(a) Siloxaneinheiten der Formel



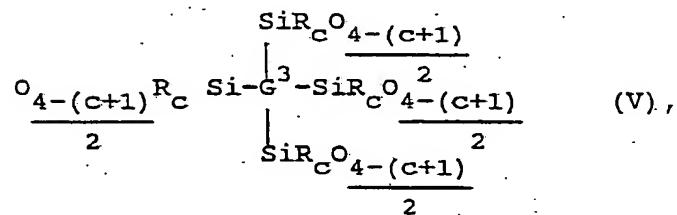
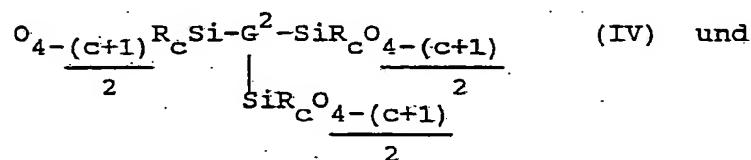
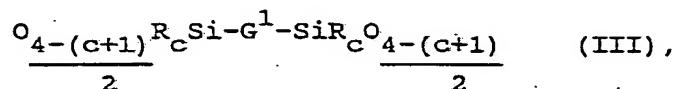
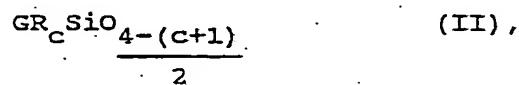
wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoff-

**ERSATZBLATT**

- 4 -

atom(en) je Rest,  
 $R^1$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,  
 a 0, 1, 2 oder 3,  
 b 0, 1, 2 oder 3  
 und die Summe a+b nicht größer als 3 ist,

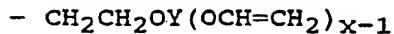
(b) je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 c 0, 1 oder 2 ist,

- 5 -

G einen Rest der Formel



bedeutet, wobei

Y einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

der durch Gruppen der Formel

- OH

- OR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)

- OSiR<sub>3</sub><sup>4</sup> (wobei R<sup>4</sup> einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)

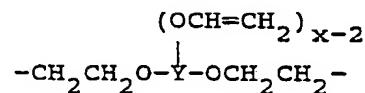
- OCR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene  
    ||  
    O  
Bedeutung hat) oder

- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)  
substituiert sein kann

oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, eine Carboxyl- oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann, und

x 2, 3 oder 4 ist,

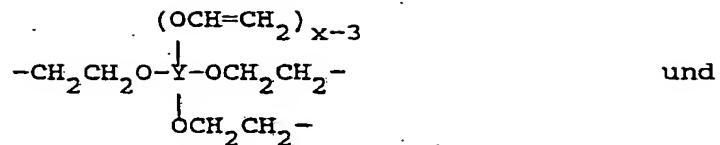
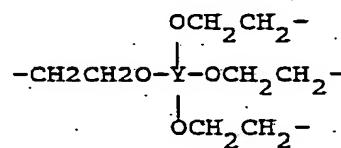
G<sup>1</sup> einen Rest der Formel



G<sup>2</sup> einen Rest der Formel

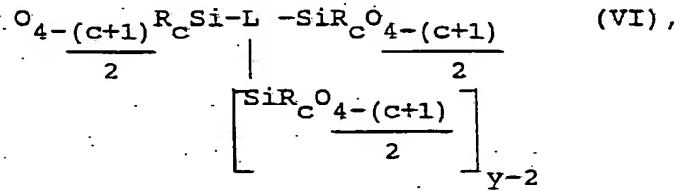
**ERSATZBLATT**

- 6 -

 $\text{G}^3$  einen Rest der Formelwobei Y und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
bedeutet

und

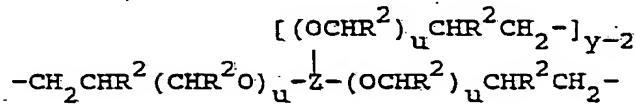
(c) je Molekül mindestens eine Einheit der Formel



wobei R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben

und

L einen Rest der Formel



bedeutet, wobei

Z einen zweiwertigen, dreiwertigen, vierwertigen,  
fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest  
mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest,

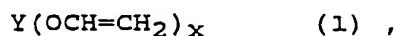
- 7 -

der durch Gruppen der Formel

- OH
- OR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet)
- OSiR<sub>3</sub><sup>4</sup> (wobei R<sup>4</sup> einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)
- OCR<sup>3</sup>  
||  
O (wobei R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder
- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)  
substituiert sein kann  
oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, eine Carboxyl- oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann,  
R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest,  
u 0 oder 1 und  
y 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet.

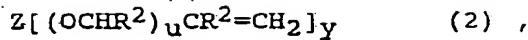
Vorzugsweise enthalten die Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere Siloxaneinheiten der Formel (I), je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel (II) und je Molekül mindestens eine Einheit der Formel (VI).

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vinyloxygruppen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



wobei Y und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, und eine aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (2) der Formel

- 8 -



wobei Z, R<sup>2</sup>, u und y die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
mit Organopolysiloxan (3) mit durchschnittlich mehr als einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (4) umgesetzt wird, wobei organische Verbindung (1) und (2) in solchen Mengen eingesetzt wird, daß das Verhältnis der Summe von aliphatischer Doppelbindung in den organischen Verbindungen (1) und (2) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (3) größer als 1,0 ist, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (2) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (3) kleiner als 1,0 ist.

Im Stand der Technik, wie in der eingangs genannten EP-B 105 341, sind weder Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymeren beschrieben noch war es zu erwarten, daß solche durch Addition (Hydrosilylierung) von SiH-Gruppen an Vinyloxygruppen erhalten werden können, da gemäß der EP-B 105 341 die Einführung einer Vinyloxygruppe in ein Organopolysiloxan nur gelingt durch Hydrosilylierung einer Verbindung, die eine Allylgruppe und eine Vinyloxygruppe enthält, wobei die Addition an der Allylgruppe erfolgt.

Die erfindungsgemäßen, Vinyloxygruppen aufweisenden Organo-polysiloxane besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 5 bis 5 · 10<sup>5</sup> mPa·s bei 25°C, bevorzugt 50 bis 50000 mPa·s bei 25°C.

In den erfindungsgemäßen, Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren beträgt der Siloxananteil vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren.

- 9 -

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethyl-pentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Beispiele für Alkylreste R<sup>1</sup> sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, und tert.-Butylrest. Bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für Alkylreste R<sup>1</sup>, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Beispiele für Alkylreste R<sup>2</sup> sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest und Hexylreste, wie der n-Hexylrest. Bevorzugt ist R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom.

- 10 -

Beispiele für Alkylreste R<sup>3</sup> sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest und Hexylreste, wie der n-Hexylrest.

Bevorzugt als Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere sind solche, die

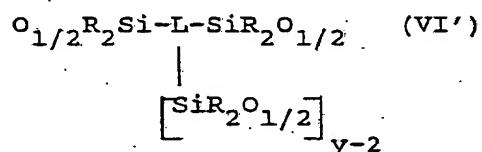
(a) Siloxaneinheiten der Formel



(b) je Molekül mindestens zwei Siloxaneinheiten der Formel



(c) je Molekül mindestens eine Einheit der Formel

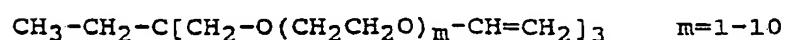
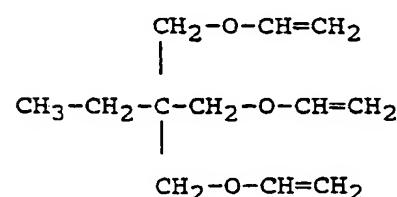
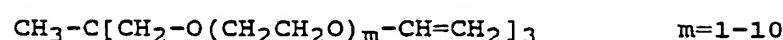
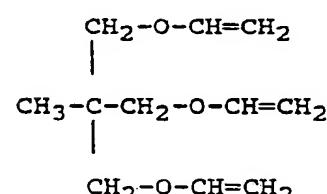
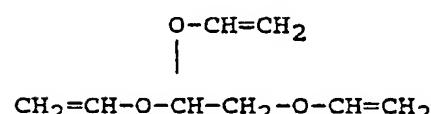
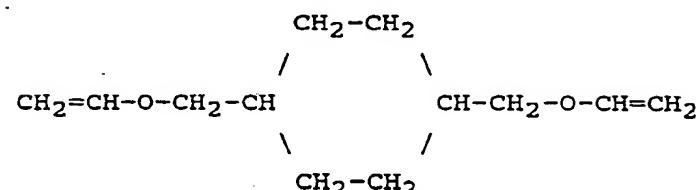
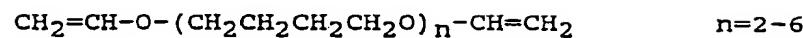
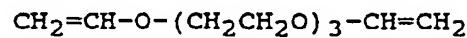
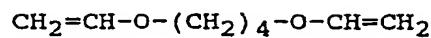
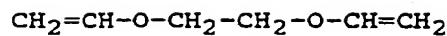


wobei R, G, G<sup>1</sup> und L die oben dafür angegebene Bedeutung haben, enthalten.

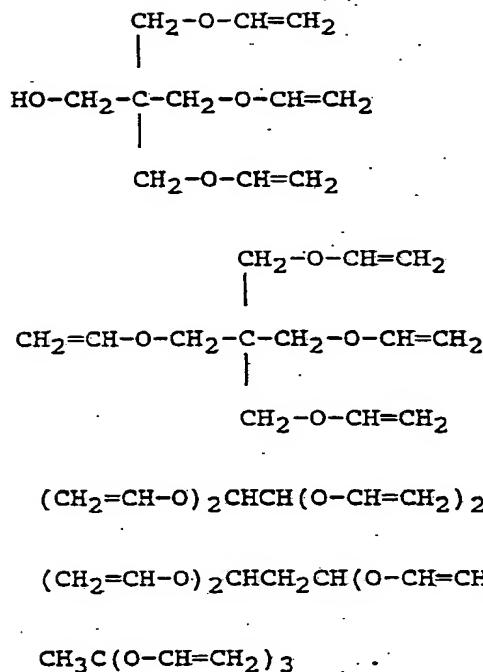
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auch bei Einsatz von Divinylethern (1), die leicht zugänglich sind, durch den Einbau von polyfunktionellen En-Verbindungen (2) verzweigte, und damit polyfunktionelle Additionspolymere erhalten.

Beispiele für mehr als eine Vinyloxygruppe aufweisende organische Verbindung (1), die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind solche der Formel

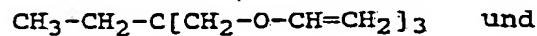
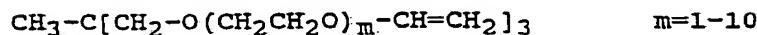
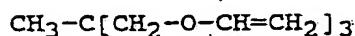
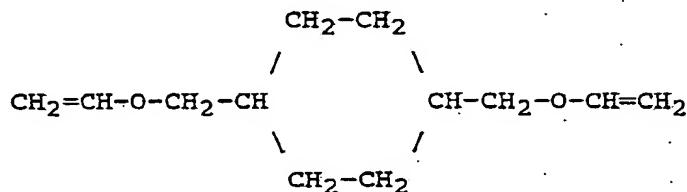
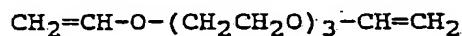
- 11 -



- 12 -

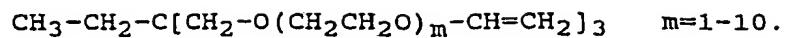


Bevorzugte Beispiele für organische Verbindung (1) sind

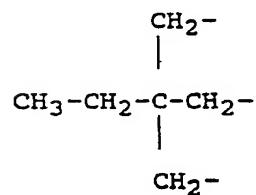
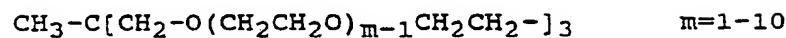
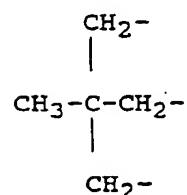
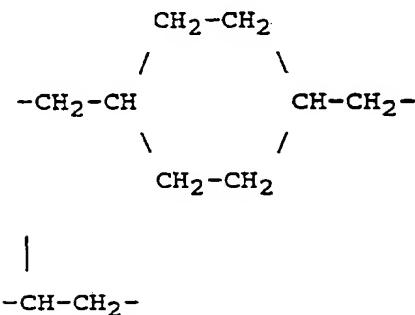
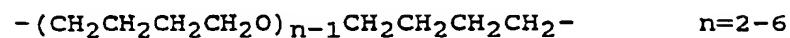
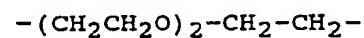
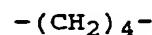
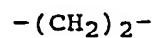


**ERSATZBLATT**

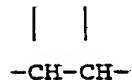
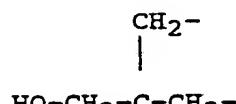
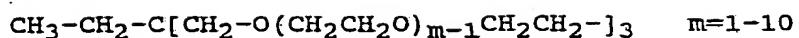
- 13 -



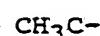
Beispiele für den Rest Y sind daher solche der Formel



- 14 -



|      |  
|      |  
-CH-CH<sub>2</sub>-CH- und

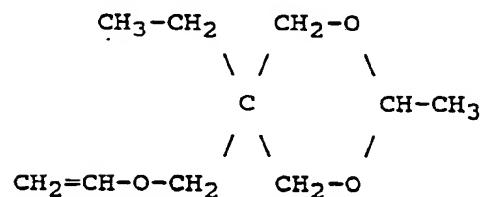
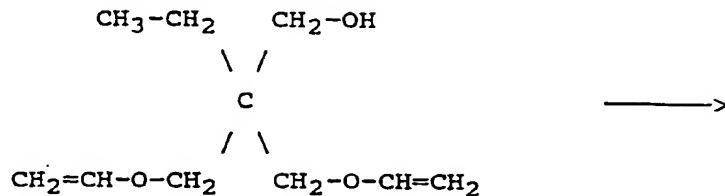


Verfahren zur Herstellung von organischer Verbindung (1) sind beispielsweise in der PCT-Anmeldung WO 91/05756 beschrieben. Grundlage für die Herstellung ist die dem Fachmann bekannte Vinylierung nach Reppe, bei der Alkohole katalytisch mit Acetylen umgesetzt werden.

Typische Verunreinigungen technischer Vinylether sind Vinyletheralkohole, die durch unvollständige Vinylierung als "Zwischenstufen" erhalten bleiben, sowie gegebenenfalls

- 15 -

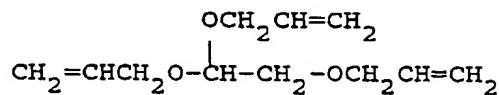
deren Folgeprodukte durch Eigencyclisierung, wie beispielsweise:



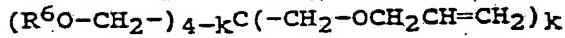
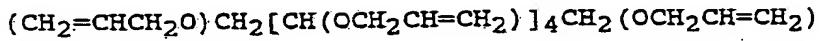
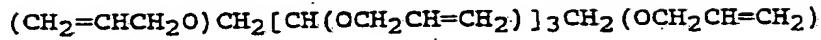
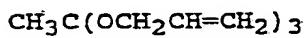
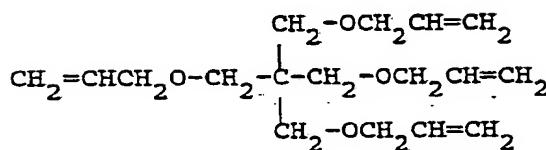
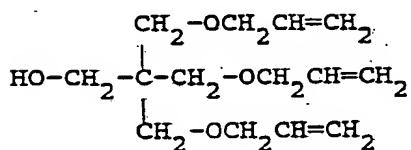
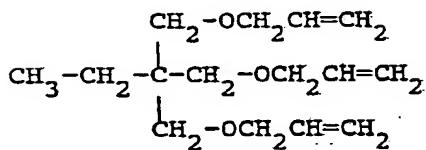
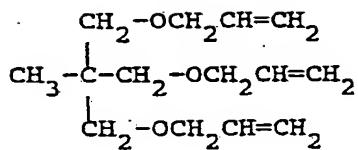
Beispiele für aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (2), die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind

3,5-Dimethyl-4-vinyl-1,6-heptadien,  
 1,2,4-Trivinylcyclohexan,  
 1,3,5-Trivinylcyclohexan und  
 1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan,  
 wobei 1,2,4-Trivinylcyclohexan bevorzugt ist,

sowie solche der Formel



- 16 -

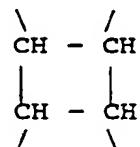
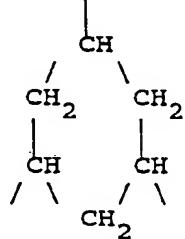
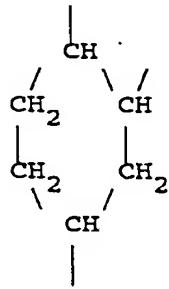
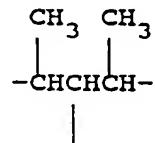


( $\text{R}^6$  bedeutet Wasserstoff oder einen Rest der Formel  $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$  und  $k$  ist 3),

- 17 -

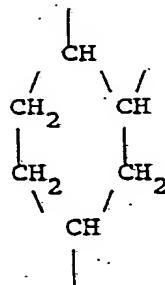
wobei die letztgenannte Verbindung und Tetraallyloxyethan bevorzugte Beispiele sind.

Beispiele für den Rest Z, wenn u im Rest L 0 ist, sind daher solche der Formel



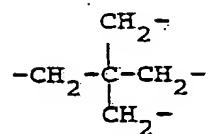
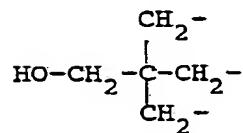
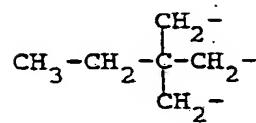
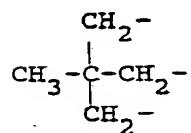
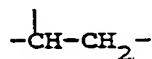
wobei der Rest der Formel

- 18 -

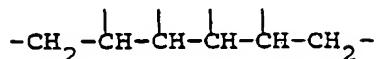
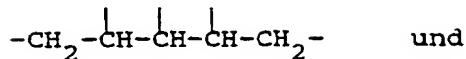
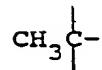
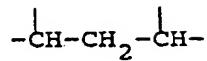
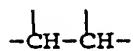


bevorzugt ist.

Beispiele für den Rest Z, wenn u im Rest L 1 ist, sind daher solche der Formel

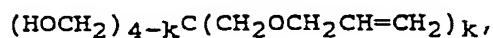


- 19 -

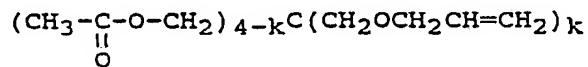


Verfahren zur Herstellung von organischer Verbindung (2) sind in EP-B 46 731 (veröffentlicht 3. Oktober 1984, F. Lohse et al., Ciba-Geigy AG) beschrieben.

Die Verbindung der Formel



wobei k durchschnittlich 2,9 ist, ist beispielsweise bei der Fa. Shell AG käuflich erwerblich und wird als Pentaerythrit-triallylether vertrieben. Die Verbindung der Formel



wird durch Umsetzung der vorstehend genannten Verbindung mit Acetanhydrid oder Isopropenylacetat gewonnen.

Es kann eine Art von organischer Verbindung (1) oder Gemische von mindestens zwei verschiedenen Arten von

- 20 -

organischer Verbindung (1) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

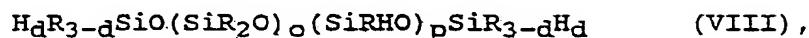
Ebenfalls kann eine Art von organischer Verbindung (2) oder Gemische von mindestens zwei verschiedenen Arten von organischer Verbindung (2) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden als Organopolysiloxane (3) mit durchschnittlich mehr als einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül solche der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 $e = 0$  oder  $1$ , durchschnittlich  $0,005$  bis  $1,0$ ,  
 $f = 0, 1, 2$  oder  $3$ , durchschnittlich  $1,0$  bis  $2,5$  und  
die Summe  $e+f$  nicht größer als  $3$  ist,  
bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (3) solche der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 $d$  gleich oder verschieden und  $0$  oder  $1$  ist,  
 $o = 0$  oder eine ganze Zahl von  $1$  bis  $1000$  und  
 $p = 0$  oder eine ganze Zahl von  $1$  bis  $6$  bedeutet,  
bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Besonders bevorzugt enthalten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organopolysiloxane (3) durchschnitt-

- 21 -

lich 2 bis 4, insbesondere durchschnittlich 2 bis 3, Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül.

Die Organopolysiloxane (3) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 0,5 bis 20 000 mPa·s bei 25°C, bevorzugt 5 bis 1000 mPa·s bei 25°C.

Bevorzugte Beispiele für Organopolysiloxane (3) der Formel (VIII) sind Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogen-siloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten und Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten.

Verfahren zum Herstellen von Organopolysiloxanen (3), auch von solchen der bevorzugten Art, sind allgemein bekannt.

Es kann eine Art von Organopolysiloxan (3) oder ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Arten von Organopolysiloxan (3) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Organische Verbindung (2) wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, daß aliphatische Doppelbindung in organischer Verbindung (2) zu Si-gebundem Wasserstoff in Organopolysiloxan (3) im Verhältnis von vorzugsweise 0,10 bis 0,95, bevorzugt 0,30 bis 0,80, vorliegt.

Die SiH-Gruppen liegen im Überschuß zu C=C-Gruppen in organischer Verbindung (2) vor. Die aliphatischen Doppelbindungen in der organischen Verbindung (2) reagieren mit den

- 22 -

SiH-Gruppen im Organopolysiloxan (3) weit schneller als die Vinyloxygruppen in der organische Verbindung (1).

Die übrig bleibenden SiH-Gruppen werden anschließend zur Einführung der Vinyloxygruppen in das Siloxancopolymer, die durch die Umsetzung mit der Vinyloxygruppen aufweisenden organischen Verbindung (1) erfolgt, benötigt, wobei durch Hydrosilylierung ein Teil der Vinyloxygruppen verbraucht, der Rest für die kationische Vernetzung im Siloxancopolymer zur Verfügung steht.

Organische Verbindung (1) und (2) wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, daß die Summe aus Vinyloxygruppe in organischer Verbindung (1) und aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (2) zu Si-gebundenem Wasserstoff in Organopolysiloxan (3) im Verhältnis von vorzugsweise 1,2 bis 20, bevorzugt 1,5 bis 5, vorliegt.

Vorzugsweise werden Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere mit geringer Verbrückung über die Vinyloxygruppen aufweisende organische Verbindung (1) hergestellt.

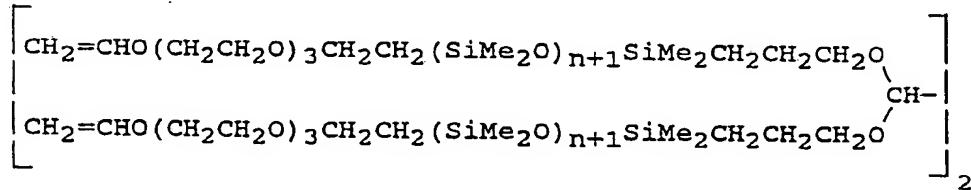
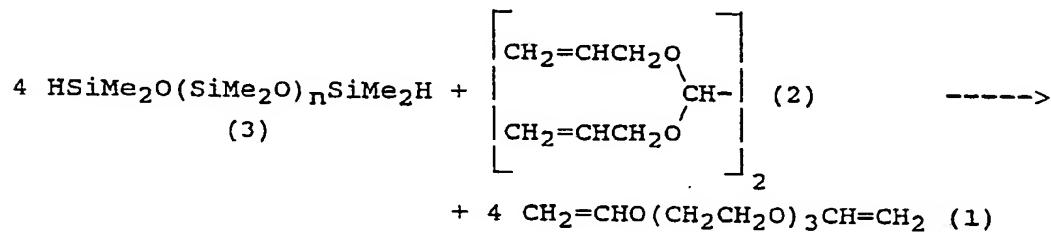
Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere können auch in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden. Dabei werden in einer 1. Stufe die aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (2) mit Organopolysiloxan (3) in Gegenwart von Katalysator (4) umgesetzt und in einer 2. Stufe das in der 1. Stufe erhaltene Siloxancopolymer, das Si-gebundene Wasserstoffatome aufweist, mit Vinyloxygruppen aufweisender organischer Verbindung (1) in Gegenwart von Katalysator (4) umgesetzt. Wichtig ist auch in dem zweistufigen Verfahren, daß in der 1. Stufe das Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (2) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (3) immer

- 23 -

kleiner als 1,0 ist, vorzugsweise 0,10 bis 0,95, bevorzugt 0,30 bis 0,80 beträgt.

In den erfindungsgemäßen Siloxancopolymeren können geringe Mengen an freien endständigen C=C-Doppelbindungen von der organischen Verbindung (2) vorliegen, die nicht mit den SiH-Gruppen reagiert haben. Diese freien "En"-Gruppen sind nicht störend. Sie können im Fall von Allyloxygruppen in ebenfalls kationisch vernetzbare 1-Propenoxygruppen umgewandelt werden, wie dies in der eingangs erwähnten DE-A 40 02 922 beschrieben ist.

Die Umsetzung von organischer Verbindung (1), wie Triglycoldivinylether, und organischer Verbindung (2), wie Tetraallyloxyethan, mit Organopolysiloxan (3), wie  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxan, in Gegenwart von Katalysator (4) läuft nach folgendem Reaktionsschema (idealisiert) ab:



Durch Überschuß an organischer Verbindung (1) läßt sich die Verbrückung über (1) unterdrücken. In realen Reaktionssystemen erfolgt meist eine weitere Verbrückung von (2) über (3), so daß beispielsweise Einheiten der Formel (VI')

- 24 -

vorliegen, sowie Verbrückung von (1) über (3), so daß beispielsweise Einheiten der Formel (III) vorliegen.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren (4) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (4) handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen und Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B.  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethylendipyridin-platindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-dichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin gemäß US-A 4,292,434, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, und Ammonium-Platinkomplexe gemäß EP-B 110 370, und Verbindungen und Komplexe von Rhodium, wie die Rhodiumkomplexe gemäß EP-A 476 426.

- 25 -

Der Katalysator (4) wird vorzugsweise in Mengen von 2 bis 1000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 10 bis 50 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Verbindung (1) und (2) und Organopolysiloxan (3), eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 50°C bis 170°C, bevorzugt 80°C bis 150°C, durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Cyclohexan.

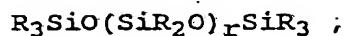
Von den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren werden vorzugsweise überschüssige organische Verbindung (1) sowie gegebenenfalls mitverwendetes inertes organisches Lösungsmittel destillativ entfernt. Die überschüssige organische Verbindung (1) kann auch im Siloxancopolymer belassen werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere werden gegebenenfalls mit Organopolysiloxan (5) äquilibriert.

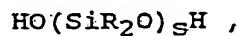
Als Organopolysiloxane (5) werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige

- 26 -

Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



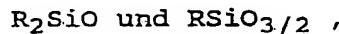
wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und s eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, cyclischen Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und t eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist, und Mischpolymerisaten aus Einheiten der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, eingesetzt.

Das Mengenverhältnis des bei der gegebenenfalls durchgeführten Äquilibrierung eingesetzten Organopolysiloxans (5) und Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren wird lediglich durch den gewünschten Anteil der Vinyloxygruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeföhrten Äquilibrierung erzeugten Siloxancopolymeren und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

- 27 -

Bei dem gegebenenfalls durchgeföhrten Äquilibrieren werden vorzugsweise basische Katalysatoren, welche die Äquilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Tetramethylammoniumhydroxid. Bevorzugt sind Alkalihydroxide.

Alkalihydroxide werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10 000 Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 500 bis 2000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von eingesetztem Vinyloxygruppen aufweisendem Siloxancopolymer und eingesetztem Organopolysiloxan (5), verwendet. Die Verwendung saurer Äquilibrierungskatalysatoren ist zwar möglich, jedoch nicht bevorzugt.

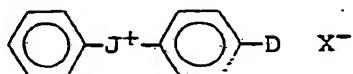
Die gegebenenfalls durchgeföhrte Äquilibrierung wird vorzugsweise bei 100°C bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeföhr. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Äquilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von jeweils eingesetztem Vinyloxygruppen aufweisendem Siloxancopolymer und eingesetztem Organopolysiloxan (5), in mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeföhr. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Äquilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeföhr werden.

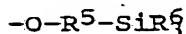
Die erfindungsgemäßen Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren sind kationisch vernetzbar, beispielsweise durch Zugabe von Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Die erfindungsgemäßen Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren werden vorzugsweise in einer

- 28 -

durch Licht initiierten, kationischen Polymerisation vernetzt. Als Katalysatoren für die durch Licht initiierte Vernetzung werden vorzugsweise Oniumsalze, wie Diaryljodoniumsalze oder Triarylsulfoniumsalze, verwendet, die aus EP-B 105 341 und der deutschen Anmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen P 41 42 327.5 bekannt sind. Beispiele für solche Oniumsalze sind die in EP-B 105 341 beschriebenen Bis-(dodecylphenyl)-iodoniumsalze, wie Bis-(dodecylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat oder Bis-(dodecylphenyl)iodoniumhexafluoroarsenat oder die in der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen P 41 42 327.5 beschriebenen Jodoniumsalze der Formel



wobei D ein Rest der Formel



bedeutet, worin

$\text{R}^5$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest, der gegebenenfalls durch mindestens ein Sauerstoffatom und/oder ein Schwefelatom und/oder eine Carboxylgruppe unterbrochen ist,

$\text{R}^6$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest, der gegebenenfalls durch mindestens ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, und

$\text{X}^-$  ein Tosylatanion oder ein schwach nukleophiles oder nicht nukleophiles Anion  $\text{Y}^-$  ausgewählt aus der Gruppe von  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  und  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  bedeutet.

- 29 -

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren, vorzugsweise enthaltend Einheiten der Formel (I), (II), gegebenenfalls mindestens eine der Einheiten der Formel (III), (IV) oder (V) und mindestens eine der Einheiten der Formel (VI), bevorzugt enthaltend Einheiten der Formel (I'), (II'), (III') und (VI'), in durch Licht vernetzbare Zusammensetzungen auf Grundlage von vorstehend genannten Siloxancopolymeren.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere durch Ultraviolettlicht vernetzt, wobei solches mit Wellenlängen im Bereich von 200 bis 400 nm bevorzugt ist. Das Ultraviolettlicht kann z.B. in Xenon-, Quecksilbernieder-, Quecksilbermittel- oder Quecksilberhochdrucklampen erzeugt werden. Zur Vernetzung durch Licht ist auch solches mit einer Wellenlänge von 400 bis 600 nm, also sogenanntes "Halogenlicht", geeignet. Die erfindungsgemäßen Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere können durch Licht im sichtbaren Bereich vernetzt werden, wenn handelsübliche Photosensibilisatoren mitverwendet werden.

Die kationische Polymerisation der erfindungsgemäßen Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere kann natürlich auch durch dafür übliche Brönsted- oder Lewissäuren eingeleitet werden.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren zur Herstellung von durch Licht vernetzbare Überzüge.

- 30 -

Die erfindungsgemäßen Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren können in strahlungshärtenden Druckfarben verwendet werden.

Beispiele für Oberflächen, auf welche die erfindungsgemäßen Überzüge aufgebracht werden können, sind diejenigen von Papier, Holz, Kork, Kunststofffolien, z.B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, keramischen Gegenständen, Glas, einschließlich Glasfasern, Metallen, Pappen, einschließlich solcher aus Asbest, und von gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen organischen Fasern.

Das Auftragen der erfindungsgemäßen Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren auf die zu überziehenden Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravurüberzugsvorrichtung, Messer- oder Rakelbeschichtung.

Beispiel 1:

16 g Tetraallyloxyethan und 76 g Triglycoldivinylether werden mit 238 g eines Mischpolymerisats aus Hydrogen-dimethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 11 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> bei 25°C, das 0,50 g Si-gebundenen Wasserstoff enthält, vermischt und unter Stickstoffatmosphäre auf ca. 80°C erwärmt. Das Verhältnis der Allylgruppen zu den SiH-Gruppen beträgt 0,5, das Verhältnis der Summe der Allyl- und Vinylgruppen (C=C) zu den SiH-Gruppen, C=C/SiH, beträgt 2,0. Zu der erwärmten Mischung werden 4 mg Platin in Form von Hexachloroplatinsäure, gelöst in Isopropanol, zugegeben, worauf eine Innentemperatur von fast 150°C erreicht wird. Es wird ein Polymer mit einer

- 31 -

Viskosität von  $220 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  erhalten; die Menge des Gehalts an abspaltbarem Wasserstoff zeigt einen Umsatz von mehr als 99 %. Im Vakuum wird der nicht verbrauchte Divinylether (ca. 25 g) bei  $10^\circ\text{C}$  abgetrennt, wonach das Polymer eine Viskosität von  $450 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  hat und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Verhältnis  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}/\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  von 1,04 zeigt. Freie Allyloxygruppen sind nicht nachweisbar. Das Polymer hat ein Doppelbindungsequivalent (Vinyloxygruppen) von ca. 1200 und ca. 78 Gew.-% Siloxananteil.

Beispiel 2:

Eine Mischung aus 56 g acetyliertem Pentaerytrittriallyl-ether und 121 g Triglycoldivinylether wird mit 6 mg Platin in Form einer Lösung des Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxankomplexes versetzt und unter Stickstoffatmosphäre auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt. Zu dieser Lösung, die insgesamt 1,8 Mol C=C-Doppelbindungen enthält, werden 147 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendifdimethylpolysiloxans, das 0,68 Gew.-% Si gebundenen Wasserstoff enthält, getropft und es wird bis zu einem Umsatz von mehr als 98 % ausreagieren gelassen. Überschüssiger Divinylether wird im Vakuum abdestilliert, worauf ein Polymer mit einer Viskosität von  $290 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  erhalten wird. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Verhältnis  $\text{CH}_2=\text{CHO}/\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  von 1,06, wobei keine Allyloxygruppen mehr nachweisbar sind. Das Polymer hat ein Doppelbindungsequivalent von ca. 700 und einen Siloxananteil von ca. 52 Gew.-%.

Beispiel 3:

10 g des in Beispiel 2 hergestellten Polymers werden mit 0,1 g [4-[2-(3-Tributylsilylpropyloxy)ethoxy]phenyl]phenyl-jodoniumhexafluoroantimonat (deren Herstellung in der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen P 41 42 327.5 beschrieben ist) gemischt und mit einem Glasstab in ca. 4  $\mu\text{m}$  dünner

- 32 -

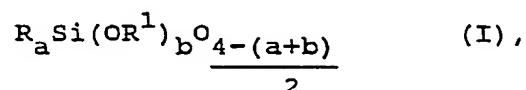
Schicht auf mit Polyethylen beschichtetem Papier aufgestrichen. Die Aushärtung erfolgt mittels einer Quecksilbermitteldrucklampe (80 Watt/cm) im Abstand von 10 cm nach einer Belichtungszeit von 0,2 Sekunden.

**ERSATZBLATT**

## Patentansprüche

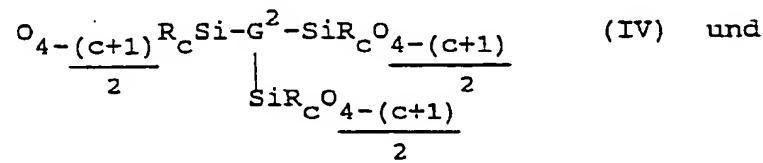
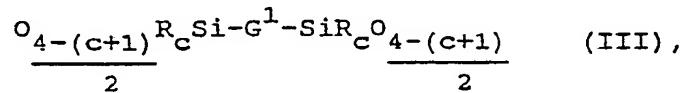
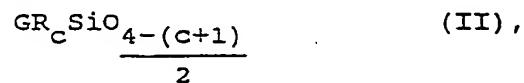
## 1. Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere enthaltend

## (a) Siloxaneinheiten der Formel

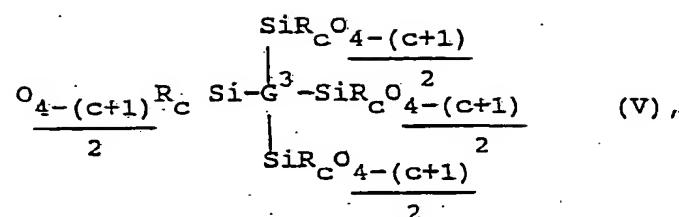


wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,  
 R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,  
 a 0, 1, 2 oder 3,  
 b 0, 1, 2 oder 3  
 und die Summe a+b nicht größer als 3 ist,

## (b) je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formel



- 34 -



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 $c \geq 0, 1$  oder  $2$  ist,

G einen Rest der Formel

-  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OY(OCH=CH}_2\text{)}_{x-1}$

bedeutet, wobei

Y einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

der durch Gruppen der Formel

- OH

- OR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet)

- OSiR<sup>4</sup> (wobei R<sup>4</sup> einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)

- OCR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene O Bedeutung hat) oder

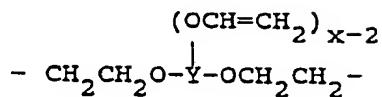
- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet) substituiert sein kann

oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, eine Carboxyl- oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann, und

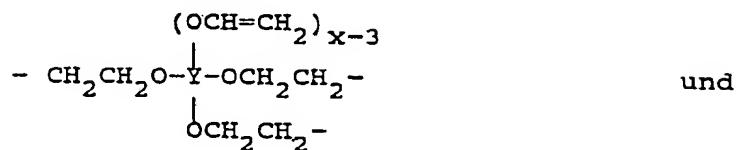
**ERSATZBLATT**

- 35 -

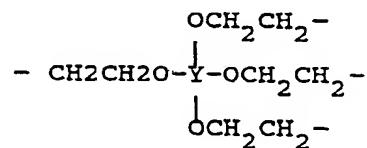
$x \geq 2, 3$  oder  $4$  ist,  
G<sup>1</sup> einen Rest der Formel



G<sup>2</sup> einen Rest der Formel



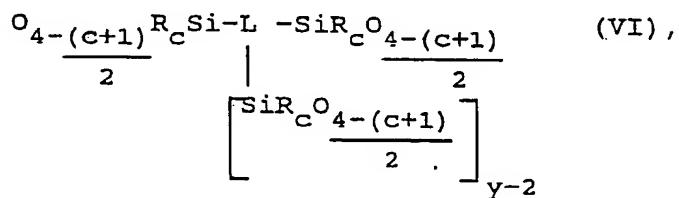
G<sup>3</sup> einen Rest der Formel



wobei Y und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, bedeutet,

und

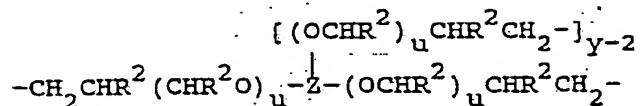
(c) je Molekül mindestens eine Einheit der Formel



wobei R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben und

- 36 -

L einen Rest der Formel



bedeutet, wobei

Z einen zweiwertigen, dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest,

der durch Gruppen der Formel

- OH

- OR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet)

- OSiR<sub>3</sub><sup>4</sup> (wobei R<sup>4</sup> einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)

- OCR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder

- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet) substituiert sein kann

oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, eine Carboxyl- oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest,

u 0 oder 1 und

y 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet.

2. Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Siloxaneinheiten der Formel (I), je Molekül mindestens eine

- 37 -

Siloxaneinheit der Formel (II) und je Molekül mindestens eine Einheit der Formel (VI) enthalten.

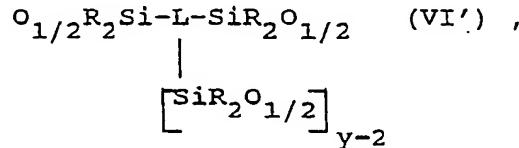
3. Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten
- (a) Siloxaneinheiten der Formel



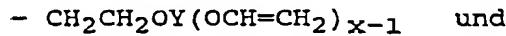
- (b) je Molekül mindestens zwei Siloxaneinheiten der Formel



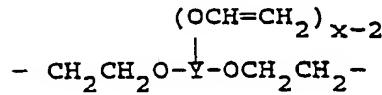
- (c) je Molekül mindestens eine Einheit der Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,  
G einen Rest der Formel



G<sup>1</sup> einen Rest der Formel



**EERSATZBLATT**

- 38 -

bedeutet, wobei

$\gamma$  einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

der durch Gruppen der Formel

- OH

- OR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet)

- OSiR<sub>3</sub> (wobei R<sup>4</sup> einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)

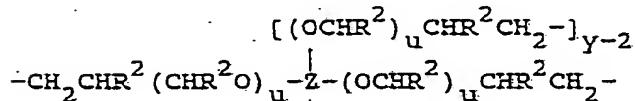
- OCR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder

- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet) substituiert sein kann

oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, eine Carboxyl- oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann, und

x 2, 3 oder 4 bedeutet

und L einen Rest der Formel



bedeutet, wobei

$\gamma$  einen zweiwertigen, dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest,

der durch Gruppen der Formel

- OH

- OR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet)

- 39 -

- OSiR<sup>4</sup> (wobei R<sup>4</sup> einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)
- OCR<sup>3</sup>  
" O (wobei R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder
- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet) substituiert sein kann oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, eine Carboxyl- oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann,  
R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest, u 0 oder 1 und y 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung der Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vinyloxygruppen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



wobei

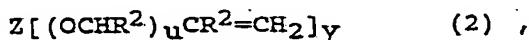
Y einen zweiwertigen, dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

der durch Gruppen der Formel

- OH
- OR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet)
- OSiR<sup>4</sup> (wobei R<sup>4</sup> einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)

- 40 -

- $\text{OCR}^3$  (wobei  $R^3$  die oben dafür angegebene  
     $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}$   
    Bedeutung hat) oder
- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)  
substituiert sein kann  
oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, eine  
Carboxyl- oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein  
kann, und  
x 2, 3 oder 4 ist,  
und eine aliphatische Doppelbindungen aufweisende orga-  
nische Verbindung (2) der Formel



wobei

- Z einen zweiseitigen, dreiseitigen, vierseitigen,  
fünfseitigen oder sechsseitigen Kohlenwasserstoffrest  
mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest,  
der durch Gruppen der Formel
- OH
  - OR<sup>3</sup> (wobei R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6  
Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet)
  - OSiR<sup>4</sup> (wobei R<sup>4</sup> einen Methyl-, Ethyl-,  
Isopropyl-, tert.-Butyl- oder  
Phenylrest bedeutet)
  - $\text{OCR}^3$  (wobei R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene  
     $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}$   
    Bedeutung hat) oder
  - X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)  
substituiert sein kann  
oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, eine  
Carboxyl- oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein  
kann,
- R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6  
Kohlenstoffatomen je Rest,  
u 0 oder 1 und  
y 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

- 41 -

mit Organopolysiloxan (3) mit durchschnittlich mehr als einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (4) umgesetzt wird, wobei organische Verbindung (1) und (2) in solchen Mengen eingesetzt wird, daß das Verhältnis der Summe von aliphatischer Doppelbindung in den organischen Verbindungen (1) und (2) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (3) größer als 1,0 ist, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (2) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (3) kleiner als 1,0 ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (1)



verwendet wird.

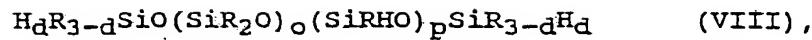
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (2)



verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Organopolysiloxan (2) mit durchschnittlich mehr als einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül solches der allgemeinen Formel

- 42 -



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest,  
d gleich oder verschieden und 0 oder 1 ist,  
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und  
p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,  
verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das so erhaltene Vinyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymer mit Organopolysiloxan (5) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten äquilibriert wird.
9. Verwendung der Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymer nach Anspruch 1, 2 oder 3 in durch Licht vernetzbaren Zusammensetzungen auf Grundlage von vorstehend genannten Siloxancopolymeren.
10. Verwendung der Vinyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymer nach Anspruch 1, 2 oder 3 zur Herstellung von durch Licht vernetzbaren Überzügen.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP 93/01115

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl.5 C08G77/38; C08G77/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 439 778 (WACKER-CHEMIE GMBH) 7 August 1991 see claims 1-9	1,4,9,10
A	--- EP, A, 0 439 777 (WACKER-CHEMIE GMBH) 7 August 1991 see claims 1-8 & CA, A, 2 035 396 cited in the application	1,4,9,10
A	--- EP, A, 0 449 050 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 2 October 1991 see claims 1,16; examples 9,10 & US, A, 5 145 915 cited in the application	1,4,9,10
A	--- WO, A, 9 105 756 (GAF CHEMICALS CORPORATION) 2 May 1991 see claims 1,9 cited in the application	4,9,10

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 1993 (25.08.93)

Date of mailing of the international search report

7 September 1993 (07.09.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9301115  
SA 74007

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 25/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0439778	07-08-91	DE-A-	4002879	08-08-91
		JP-A-	4348127	03-12-92
		US-A-	5166295	24-11-92
EP-A-0439777	07-08-91	DE-A-	4002922	08-08-91
		US-A-	5231157	27-07-93
EP-A-0449050	02-10-91	DE-C-	4009889	13-06-91
		JP-A-	5098016	20-04-93
		US-A-	5145915	08-09-92
WO-A-9105756	02-05-91	AU-A-	6548490	16-05-91
		CA-A-	2027747	21-04-91
		EP-A-	0496789	05-08-92
		US-A-	5095154	10-03-92

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01115

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C08G77/38; C08G77/50

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C08G

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>III. EINSCHLACIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>

Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	EP,A,0 439 778 (WACKER-CHEMIE GMBH) 7. August 1991 siehe Ansprüche 1-9 ---	1,4,9,10
A	EP,A,0 439 777 (WACKER-CHEMIE GMBH) 7. August 1991 siehe Ansprüche 1-8 & CA,A,2 035 396 in der Anmeldung erwähnt ---	1,4,9,10
A	EP,A,0 449 050 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 2. Oktober 1991 siehe Ansprüche 1,16; Beispiele 9,10 & US,A,5 145 915 in der Anmeldung erwähnt ---	1,4,9,10 -/-

<sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>25.AUGUST 1993</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <b>07.09.93</b>
Internationale Recherchenbehörde <b>EUROPAISCHES PATENTAMT</b>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <b>KANETAKIS I.</b>

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,9 105 756 (GAF CHEMICALS CORPORATION) 2. Mai 1991 siehe Ansprüche 1,9 in der Anmeldung erwähnt -----	4,9,10

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301115  
SA 74007

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25/08/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0439778	07-08-91	DE-A-	4002879	08-08-91
		JP-A-	4348127	03-12-92
		US-A-	5166295	24-11-92
EP-A-0439777	07-08-91	DE-A-	4002922	08-08-91
		US-A-	5231157	27-07-93
EP-A-0449050	02-10-91	DE-C-	4009889	13-06-91
		JP-A-	5098016	20-04-93
		US-A-	5145915	08-09-92
WO-A-9105756	02-05-91	AU-A-	6548490	16-05-91
		CA-A-	2027747	21-04-91
		EP-A-	0496789	05-08-92
		US-A-	5095154	10-03-92